

«FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0-0.3$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$ ($y=0.85$) и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($z=1.9$) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Gd-Sr-Fe-O при 1100 °C на воздухе образуются три типа твердых растворов: $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Gd}_y\text{FeO}_{4\pm\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Gd-Sr-Fe-O при 1100°C на воздухе образуются три типа твердых растворов. Кристаллическая структура феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ описывается в тетрагональной ячейке (пр.гр. $I4/mmm$), а $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$) - в кубической (пр. гр. $Pm3m$). Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.0$), подобно $\text{GdFeO}_{3-\delta}$, имеют орторомбическую структуру (пр. гр. $Pbnm$). Образец с соотношением элементов в А и В подрешетке 2 к 1: $\text{Sr}_{1.15}\text{Gd}_{0.85}\text{FeO}_{4-\delta}$ (пр.гр. $I4/mmm$). Ферриты $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq z \leq 0.30$) имеют тетрагональную ячейку (пр. гр. $I4/mmm$). Образец состава $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $P42/mnm$).

Для всех однофазных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА) была изучена кислородная нестехиометрия (δ), как функция температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, предложен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Gd-Sr-Fe-O при 1100 °C на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-6159.2016.3.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

$\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Me}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ (Me = Ni, Cu)

Зайкин Е.И., Мычкинко М.Ю., Волкова Н.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды на основе кобальтитов самария-бария со структурой слоистого перовскита являются перспективными материалами для использования их в качестве катодов для средне- и высокотемператур-

ных ТОТЭ в связи с их высокой электронно-ионной проводимостью в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. Возможность замещать кобальт в В-подрешетке на другие 3-d металлы позволяет влиять на такие свойства как электропроводность, что увеличивает применимость материала для данных топливных элементов.

Текущая работа посвящена синтезу перовскитоподобных материалов общего состава $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Me}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$), исследованию их кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии образца, общей электропроводности в зависимости от температуры на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически с использованием картотеки JCPDS и программного пакета "freak". Кристаллическая структура сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Me}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$) была описана в рамках тетрагональной (пр.гр. P4/mmm) и орторомбической (пр. гр. Pmmm) элементарных ячеек для Ni и Cu соответственно, и подтверждена методом просвечивающей электронной микроскопии.

Зависимости кислородного состава образцов от температуры и парциального давления кислорода изучали методом кулонометрического титрования в широком диапазоне температур ($800 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1000$) и парциальных давлений кислорода ($-4 \leq \log(p\text{O}_2, \text{атм}) \leq -0.67$). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии, приведенное к комнатным условиям, определяли методом йодометрического титрования.

Общую электропроводность и коэффициент Зеебека (коэффициент термо-ЭДС) образцов изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур ($800 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1000$) и парциальных давлений кислорода ($-4 \leq \log(p\text{O}_2, \text{атм}) \leq -0.67$).

Установлено, что замещение кобальта в В-подрешетке на Ni и Cu приводит к значительному понижению общей электропроводности и термодинамической стабильности во всем диапазоне изученных температур и парциальных давлений, что может быть связано с большей устойчивостью для катионов Ni и Cu низких степеней окисления (+2), что приводит к увеличению концентрации вакансий кислорода и понижению концентрации доминирующих носителей заряда – дырок, локализованных на атомах кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-53-45010 ИНД_a.